

DEUTSCHES REICH



AUSGEGEBEN  
AM 8. APRIL 1920

REICHSPATENTAMT  
PATENTSCHRIFT

— № 306441 —  
KLASSE 12i GRUPPE 17

Harburger Chemische Werke Schön & Co. und Werner Daitz in Harburg, Elbe.

Verfahren zur Gewinnung von schwefelhaltigen Gasen.

Patentiert im Deutschen Reiche vom 15. Februar 1917 ab.

Das vorliegende Verfahren verwertet mehrere an sich bekannte Verfahren und Reaktionen, nämlich die Reduktion von Calciumsulfat unter Abgabe von Schwefeldioxyd durch  
5 Glühen, die Reduktion von Calciumsulfat durch Glühen in Gegenwart von Wassergas zu Schwefelcalcium, die Zersetzung von Schwefelcalcium mittels Chlormagnesiumlauge unter Entstehen von Schwefelwasserstoff, Magnesia-  
10 hydrat und Chlorcalcium und die Gewinnung von Schwefel aus der gegenseitigen Einwirkung von Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff.

Die Vereinigung dieser Verfahren und Reaktionen in der Weise, daß dadurch neben  
15 den schwefelhaltigen Gasen zwecks Gewinnung von Schwefel gleichzeitig ein Magnesiaschlamm erhalten wird, der nach dem Brennen einen wirklich geeigneten Ersatz für gebrannten  
20 Magnesit liefert, ist die Aufgabe, welche durch das Verfahren der Erfindung gelöst ist. Bisher ist in der Technik ein solches Verfahren nicht bekannt. Wesentlich für die Erreichung des angestrebten Zweckes ist die Art der Ge-  
25 winnung und Zusammensetzung des Calciumoxydgemisches, welches zur Umsetzung der Chlormagnesiumlauge dient. Es werden schädlich hohe Glühtemperaturen vermieden bei der Gewinnung desselben. Der Rückstand  
30 an Calciumsulfat im Oxydgemisch wird vermindert durch einen entsprechenden Zusatz von Kalk- und Magnesia-Carbonat, z. B. in Form von Dolomit, aus dem der für die Oxydbildung aus dem Calciumsulfat günstig  
35 wirkende Gehalt an Magnesia sich beim Glühen bildet. Zur besseren Regelung der Ein-

wirkung der reduzierenden Feuergase und des Wasserdampfes kann ein Zusatz von geringen Mengen oxydischen Eisens zu dem Glühgut gemacht werden, wenn dies für den Verwen-  
40 dungszweck des aus dem Magnesiaschlamm gewonnenen Brennerzeugnisses ohne Nachteil ist, z. B. bei Herstellung von Sintermagnesit.

Die durch diese Merkmale gekennzeichnete Art der Gewinnung des Oxydgemisches be-  
45 wirkt nicht nur die gute Reaktionsfähigkeit desselben, sondern macht es durch zweckentsprechende Führung der Umsetzung möglich, daß neben dem Schlamm von größerer Reinheit auch eine Chlorcalciumlösung gewonnen  
50 wird, die sich unmittelbar auf technisch reines trockenes Chlorcalcium weiter verarbeiten läßt, und daß sämtliche bei dem Verfahren entstehenden Zersetzungs- und Umsetzungs-  
55 erzeugnisse wirtschaftlich vorteilhaft verwertet werden können, im Gegensatz zu den bekannten Verfahren ähnlicher Art bei Aufarbeitung von Sodarückständen und der Gewinnung von schwefelhaltigen Gasen aus Calciumsulfat.

An einem bestimmten Ausführungsbeispiel  
60 sei hiernach das vorliegende Verfahren erläutert. Ein Gemisch von zwei Teilen Dolomit und einem Teil Gips, dem noch gepulvertes Eisenerz oder oxydische Eisenabfälle in ge-  
65 ringer Menge, etwa 0,2 bis 0,3 Prozent, hinzugefügt sind, wird in üblicher Weise gebrannt unter beschränktem Luftzutritt, und zwar so, daß die reduzierenden Feuergase auf das mäßig bewegte oder umgerührte Brenn-  
70 gut einwirken können. Aus den Abgasen wird Schwefligsäuregas aufgefangen oder in dem Gemisch selbst verwertet. Das abge-

kühlte Brenngut wird so oder nach vorheri-  
gem Übergießen mit wenig Wasser zwecks  
Überführung in den pulverförmigen Zustand  
zur Umsetzung der Chlormagnesiumlauge be-  
nutzt, und zwar zweckmäßig so, daß zunächst  
5 ein Überschuß an Calciumoxyd und Calcium-  
sulfid vorhanden ist, um eine möglichst reine  
Chlorcalciumlauge zugewinnen, während nach-  
träglich ein Überschuß von Chlormagnesium-  
10 lauge verwendet wird, um den Rest des Cal-  
ciumoxyds und Calciumsulfids umzusetzen.  
Die Umsetzung findet in geschlossenen Ge-  
fäßen statt. Der durch Zersetzung des Cal-  
ciumsulfids freiwerdende Schwefelwasserstoff  
15 wird aufgefangen oder unmittelbar weiter  
verarbeitet. Die bei der ersten Umsetzung  
entstandene und vom erhaltenen Schlamm  
abgetrennte Lauge wird auf technisches Chlor-  
calcium verarbeitet, die bei der zweiten Um-  
20 setzung zurückbleibende und abgetrennte Lauge  
wird für die weitere Umsetzung mittels des  
beim Brennen und nachfolgenden Löschen er-  
haltenen Oxyd- bzw. Hydroxydgemisches mit-  
verwandt, während der Schlamm nunmehr  
25 gebrannt wird, gegebenenfalls für Sonder-  
zwecke unter geeigneten Zuschlägen.  
Die wirtschaftlich zweckmäßigste Art der  
Verwertung der schwefelhaltigen Gase besteht  
darin, daß dieselben durch Umsetzung zur  
30 Gewinnung von reinem Schwefel dienen. Man  
leitet das Schwefeldioxyd enthaltende Gas-  
gemisch und den bei der Umsetzung des  
Oxydgemisches mit Chlormagnesiumlösung ge-  
wonnenen Schwefelwasserstoff in eine gemein-  
35 same Kammer, in welcher die Umsetzung der  
schwefelhaltigen Gase unter Bildung von  
Schwefel stattfindet. Der Ausgleich im Men-  
genverhältnis der Gase wird durch ander-

weitige Zuführung des fehlenden schwefel-  
haltigen Gases bewirkt.

Das Verhältnis der Enderzeugnisse, also  
der Magnesia einerseits und der schwefel-  
haltigen Gase bzw. des Schwefels andererseits,  
kann in erheblichem Maße verschieden sein.  
Soll die Ausbeute an Magnesia eine höhere 45  
sein, so wird für das Brenngut mehr Dolo-  
mit oder von dem sonstigen Oxydgemisch  
verwendet. Soll hingegen eine größere Menge  
der schwefelhaltigen Gase oder aber Schwefel  
50 gewonnen werden, so wird ein höherer Gehalt  
an Gips dem zu brennenden Gut zugefügt.  
Bereits ein Gehalt von etwa 10 Prozent Ma-  
gnesia im Brenngut läßt die ziemlich voll-  
ständige und leichtere Zersetzung des Gipses  
55 beim Brennen erreichen.

#### PATENT-ANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Gewinnung von schwe-  
felhaltigen, für die Fabrikation von Schwe-  
fel verwendbaren Gasen unter gleichzeiti- 60  
ger Gewinnung eines für Herstellung von  
Magnesia geeigneten Magnesiaschlammes  
aus Chlormagnesiumlösung, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß für die an sich bekannte  
Umsetzung von Chlormagnesiumlauge mit 65  
Calciumsulfid ein calciumsulfidhaltiges Oxyd-  
gemisch Verwendung findet, das durch  
Brennen eines Gemisches von Calcium-  
sulfat mit Kalk oder Dolomit unter Ein-  
wirkung reduzierender Feuergase und Was- 70  
serdampf erhalten wird.
2. Ausführungsform des Verfahrens nach  
Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  
dem zur Herstellung des Fällungsmittels  
zu brennenden Gut ein Zuschlag geringer 75  
Mengen oxydischen Eisens gegeben wird.